

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-265959

(43)Date of publication of application : 06.10.1998

(51)Int.Cl.

C23C 18/12

(21)Application number : 09-073837

(71)Applicant : NISSHIN STEEL CO LTD

(22)Date of filing : 26.03.1997

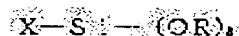
(72)Inventor : KOURA SETSUKO
SAKADO KENJI

(54) SILVER-ZEOLITE COATING SOLUTION AND COATING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a soln. which is not blackened or gelled even after a long coating operation in an open air by mixing a soln. of the aluminum alkoxide, alkali (earth) meal alkoxide, amines, specified amino-base organialkoxysilane, water and thickener in org. solvent with a polar solvent in which a silver salt is dissolved.

SOLUTION: A soln. of the aluminum alkoxide, alkoxysilane, alkoxided of alkali metal or alkaline-earth metal, amines, amino-base organoalkoxysilane having a structure shown by formula I or II (X is amino, and R is alkyl), water and thickener in alcohol or etheric org. solvent is mixed with a polar solvent in which a silver salt is dissolved to form the soln. excellent in storage stability. The soln. is applied on the surface of a metal by dip coating and spraying and calcined at 200-800° C to form a zeolite coating film carrying silver.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

1p

* NOTICES *

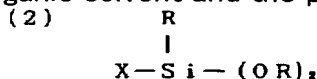
JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The solution for Ag-zeolite coatings with which the solution made to dissolve amino system organoalkoxysilane, water, and a thickener with the structure of the alkoxide of an aluminum alkoxide, alkoxysilane, alkali metal, and/or alkaline earth metal, amines, a formula (1), or a formula (2) in alcohol or an ether system organic solvent and the polar solvent in which silver salt was dissolved are mixed.



(1) X-Si-(OR)₃ X : アミノ基、R : アルキル基

[Claim 2] The solution for Ag-zeolite coatings according to claim 1 which is the rate that the addition of the amino system organoalkoxysilane to one mol of aluminum alkoxides is 0.1-10 mols.

[Claim 3] The solution for Ag-zeolite coatings according to claim 1 or 2 in which silver salt is dissolved with the polar solvent with a rate of 0.5 mols or more to one mol of silver salt.

[Claim 4] The solution for Ag-zeolite coatings according to claim 1 to 3 whose dipole moment a polar solvent is 3.0 or more D and whose dielectric constant is 30 or more.

[Claim 5] The Ag-zeolite coating approach of applying the solution for Ag-zeolite coatings according to claim 1 to 4 to a surface of metal with immersion, spreading, or a spray, and calcinating it at 200-800 degrees C.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the coating solution and the coating approach of using it, when forming the zeolite coat which has antibacterial and antifungal nature in the surface of metal of a steel plate, a stainless steel plate, a plating steel plate, a chemical conversion steel plate, an aluminum plate, etc. with a sol-gel method.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although the antimicrobial agent which made the metal ion which has antibacterial and antifungal nature in zeolite powder support with an ion-exchange method is known, a difficulty is in handling for the shape of powder. Although the powder antimicrobial agent is distributed in resin in order to use as antibacterial material of the shape of film with easy handling, there are few rates which the antimicrobial agent has exposed to a front face, and a whole surface antibacterial coat is desired from the point of the effectiveness of antibacterial and antifungal nature. As a means for making it a whole surface antibacterial coat, after forming a zeolite coat, it is possible to support a metal ion with antibacterial and antifungal nature with an ion-exchange method. Conventionally, a zeolite coat heats the silicate of a silica sol, alkali metal, or an alkaline earth metal, and the mixed water solution of an aluminate at 80-120 degrees C in a hermetic container like an autoclave, and is formed by the approach of depositing and riping a crystal. However, by this approach, a limitation is to enlarge a hermetic container and the big thing or the continuous long thing of a dimension cannot be manufactured like a demarcation membrane.

[0003] this invention person etc. developed the new zeolite coating approach which can form a zeolite coat first without using a hermetic container (JP,8-119624,A). The solution which dissolved the alkoxide or hydroxide of 0.6-30 mols of alkoxysilane and alkali metal in organic solvents, such as lower alcohol, at a rate of 0.6-1.8 mols is coated and calcinated to one mol of aluminum alkoxides, and a zeolite coat is compounded and covered with this approach. As a means to make the zeolite coat obtained with the hydrothermal crystallization method or the sol-gel method support complex ion, the approach of immersing and carrying out the ion exchange to silver salt solutions, such as a silver nitrate adjusted to suitable pH, is common like the case of powder. However, in order to make complex ion support according to the ion exchange after formation of a zeolite coat, two processes of formation of a zeolite coat and complex ion exchange are needed, and it becomes the cause of raising a manufacturing cost. Further, in order that this invention person etc. might lose complication of a process, he developed the approach of making Ag-zeolite coat forming at one process, and proposed as Japanese Patent Application No. No. 40558 [eight to]. By the approach proposed newly, a silver alkoxide or beta-diketonate is added in the solution made to dissolve the alkoxide of an aluminum alkoxide, alkoxysilane, alkali metal, and/or alkaline earth metal, a stabilizing agent, and water in an organic solvent, and a coating solution is prepared in it. The zeolite coat which supported complex ion is formed at one process by giving and calcinating this coating solution on a steel plate front face by immersion, spreading, a spray, etc.

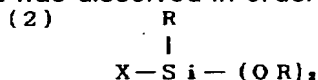
[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, since the stability of a silver alkoxide or beta-diketonate is low, the shelf life of a coating solution is bad, manufacture is difficult, and the obtained product will also become expensive. Moreover, although a transparent bath is obtained by adding a silver alkoxide or beta-diketonate to a zeolite coating bath, if it is left for several hours, muddy black will be carried out and coating will become impossible. This invention is thought out that such a problem should be solved, even if preparation of a coating solution is easy, is excellent also in storage stability and carries out long duration coating in air, it obtains muddy black and the outstanding coating solution which is not gelled, and it aims at

manufacturing uniform Ag-zeolite coating coat which presents antibacterial at one process.

[0005]

[Means for Solving the Problem] The solution for Ag-zeolite coatings of this invention is characterized by mixing the solution made to dissolve amino system organoalkoxysilane, water, and a thickener with the structure of the alkoxide of an aluminum alkoxide, alkoxysilane, alkali metal, and/or alkaline earth metal, amines, a formula (1), or a formula (2) in alcohol or an ether system organic solvent, and the polar solvent in which silver salt was dissolved in order to attain the object.



(1) $\text{X}-\text{Si}-(\text{OR})_3$ X: アミノ基、R: アルキル基

[0006] As for amino system organoalkoxysilane, it is desirable to blend at a rate of 0.1–10 mols to one mol of aluminum alkoxides. The polar solvent in which silver salt was dissolved is the rate of 0.5 mols or more of polar solvents to one mol of silver salt. The thing of a polar solvent whose dipole moment is 3.0 or more D and whose dielectric constant is 30 or more is desirable. The zeolite coating coat which made silver support is formed by applying the solution for Ag-zeolite coatings to a surface of metal with immersion, spreading, or a spray, and calcinating it at 200–800 degrees C.

[0007]

[Embodiment of the Invention] As a base material with which a coat is formed, there are extensive metallic materials, such as a steel plate, a stainless steel plate, a plating steel plate, a chemical conversion steel plate, and an aluminum plate. In this invention, the solution made to dissolve the alkoxide of an aluminum alkoxide, alkoxysilane, alkali metal, and/or alkaline earth metal, amines, amino system organoalkoxysilane, water, and a thickener in alcohol or an ether system organic solvent was used as the basic solution for zeolite coatings. As amino system organoalkoxysilane, the matter with the structure of the following formula (1) or a formula (2) is used.



(1) $\text{X}-\text{Si}-(\text{OR})_3$ X: アミノ基、R: アルキル基

[0008] Among a formula, X is an amino group, and if amino system organoalkoxysilanes, such as vinyl groups other than the amino group, an epoxy group, and a meta-chestnut ROKISHI radical, are added, after silver salt addition, muddy black will be ****(ed) or carried out and it will be gelled. That is, only when X uses the organoalkoxysilane which is an amino group, it becomes possible about a bath muddy black or to add silver salt, without making it gel. Specifically as amino-group X, an N-(2-aminoethyl)3-aminopropyl radical or 3-aminopropyl radical is used. Specifically as alkyl group R, a methyl group or an ethyl group is used. As for amino system organoalkoxysilane, it is desirable to add at a rate of 0.1–10 mols to one mol of aluminum alkoxides. The addition of the operation which raises the storage stability of the solution for Ag-zeolite coatings with which 0.1 mols are not filled is inadequate. On the contrary, in the addition exceeding ten mols, the wettability of a solution to a substrate worsens and a uniform zeolite coat becomes is hard to be obtained. Aluminum isopropoxide or aluminum butoxide is used as an aluminum alkoxide. As alkoxysilane, a tetra-ethoxy silane or a tetramethoxy silane is used. As an alkoxide of alkali metal and/or alkaline earth metal, sodium methoxide, a sodium ethoxide, a lithium methoxide, lithium ethoxide, a cull SHIUMUJI methoxide, cull SHIUMUJI ethoxide, calcium isopropoxide, barium diethoxide, magnesium JIETOKISHIDO, etc. are used. As amines, monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, monoisopropanolamine, diisopropanolamine, tri-isopropanolamine, etc. are used. As a thickener, a hydroxymethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, hydroxypropylcellulose, RAPONAITO, a bentonite, etc. are used.

[0009] A silver salt solution is added to a basic solution, and it considers as the solution for Ag-zeolite coatings. Examination examination was variously carried out in order to have dissolved common silver salt, such as a silver nitrate, in stability easily as a silver salt solution. As silver salt, it is AgNO_3 . Outside, Ag_2SO_4 , CH_3COOAg , AgOCN , etc. are used. If a silver nitrate is directly added in a basic solution, a bath will carry out muddy black and will gel. Since amines are contained in the basic solution as a stabilizing agent, this is basicity, and in an alkaline bath, since silver precipitates as a silver oxide, it is imagined to be what cannot carry out the initial make-up of electrolytic bath of the transparent bath. Although dissolving silver salt, such as a silver nitrate, in an organic solvent, and adding also inquired, the solution to need was not obtained from the solubility of the silver salt to an organic solvent being low. Although the dissolution of silver salt is

attained by adding an amine system compound to an organic solvent, storage time amount until the dissolution takes time amount late to a dissolution rate and it adds the solution in a zeolite coating solution further must be carried out for a short time.

[0010] When the polar solvent was used for the solvent in which silver salt is dissolved, this invention person etc. found out that it was still a transparency bath, even if it dissolved promptly and he did long duration storage in the condition. A polar solvent configures the storage stability of this solution in complex ion, and it is imagined to be a thing resulting from stable complex ion having been formed. As a polar solvent, a N-methyl-2-pyrrolidone, an acetonitrile, N,N-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, etc. are used. Since the solubility of silver salt is excellent so that a polarity is high, its N-methyl-2-pyrrolidone is desirable especially. A polar solvent can also be used mixing more than one. The rate of 0.5 mols or more is required for a polar solvent to one mol of silver salt. If the rate of a polar solvent does not fulfill 0.5 mols, stable complex ion cannot be formed in an organic solvent, but the dissolution of silver salt will serve as imperfection.

[0011] AgNO₃ in the solution for Ag-zeolite coatings There is no limit according to rank as concentration. In order to consider as an effective antibacterial coat, 0.01-1 mol is suitable to one mol of aluminum alkoxides. The prepared solution for Ag-zeolite coatings is given to a surface of metal by the approach of immersion, spreading, a spray, etc., and is calcinated in a 200-800-degree C temperature region. Hydrolysis and the polymerization of an alkoxide, alkoxysilane, etc. advance quickly during baking, and transparent Ag-zeolite coat is formed. A solvent, a hydrolysis inhibitor, a thickener, etc. are removed in parallel to this reaction. Obtained Ag-zeolite coat holds silver effective in antibacterial and antifungal one into the zeolite crystal with the gestalt of ion. In addition, in the burning temperature which does not amount to 200 degrees C, clearance of a thickener, a stabilizing agent, etc. serves as imperfection. Conversely, the structure of Ag-zeolite coat is destroyed in the burning temperature exceeding 800 degrees C.

[0012]

[Example]

(Example 1) It is one-mol AgNO₃ in two mols of various polar organic solvents shown in a table 1. It is made to dissolve and is AgNO₃. A dissolution rate and the stability of a silver salt solution were evaluated. The result is shown in a table 1. AgNO₃ Soluble assessment is AgNO₃ to a solvent. After adding, ** showed what requires O and 5 minutes or more for what stirs with a stirrer and is dissolved within 5 minutes, and x showed what is not dissolved thoroughly. Moreover, even if it stored assessment of the stability of a silver salt solution after silver salt solution preparation for 24 hours, it made x what colors the thing which is transparency, and which often exists O, yellow, and brown. Coloring is based on the deposit of Ag₂O and it is shown that the stability of complex ion is inadequate. When the polar solvent whose dipole moment is 3.0 or more D and whose dielectric constant is 30 or more is used so that clearly from a table 1, it is AgNO₃ promptly. It turns out that it is transparent even if it can dissolve and moreover saves in the condition for 24 hours or more, and it is possible to maintain a stable silver salt solution. Since the solubility of silver salt is excellent so that a polarity is high, its N-methyl-2-pyrrolidone is desirable especially.

[0013]

表 1 : 各種有機溶媒への AgNO₃ の溶解性および銀塩溶液の安定性

| 有機溶媒 | 双極子 モーメント | 誘電率 | 銀塩の 溶解性 | 銀塩溶 液の 安定性 |
|-----------------|--------------|------|------------|------------------|
| エタノール | 1.68D | 23.8 | × | — |
| ブチルセロソルブ | 2.08D | 9.30 | × | — |
| アセトン | 2.69D | 20.7 | × | — |
| o-キシレン | 0.44D | 2.27 | × | — |
| モノエタノールアミン | 2.27D | 37.7 | △ | × |
| トリエタノールアミン | 3.57D | 29.4 | △ | × |
| アセトニトリル | 3.44D | 36.7 | ○ | ○ |
| N, N-ジメチルホルムアミド | 3.86D | 36.7 | ○ | ○ |
| ジメチルスルホキシド | 4.30D | 48.9 | ○ | ○ |
| N-メチル-2-ピロリドン | 4.09D | 32.0 | ○ | ○ |

[0014] (Example 2) After dissolving 1.0 mols of aluminum isopropoxide, 2.5 mols of ethoxy silanes, 0.9 mols of sodium methoxide, 5.0 mols of monoisopropanolamines, and 7.0 mols of water in 15 mols of butyls cellosolve, the solution for zeolite coatings was produced by adding the organoalkoxysilane shown in a table 2 and stirring enough. By way of precaution, what does not add organoalkoxysilane was prepared. By dissolving AgNO₃ 1 mol in two mols of N-methyl-2-pyrrolidones, the silver salt solution was prepared beforehand. The silver salt solution beforehand prepared so that the complex ion concentration in a solution might become 0.1 mols was added to the various solutions for zeolite coatings produced upwards. Thus, about each obtained various solutions for Ag-zeolite coatings, the condition 24 hours after an initial make-up of electrolytic bath is shown in a table 2. Only when amino system organoalkoxysilane was added so that clearly from a table 2, complex ion existed in stability in the bath, and it turned out that the initial make-up of electrolytic bath of the transperence bath is carried out.

[0015]

表 2 : オルガノアルコキシシランの種類と Ag-ゼオライト
コーティング溶液の外観

| オルガノアルコキシシランの種類 | 添加量 モル | Ag-ゼオライト コーティング用溶 液の外観 |
|------------------------------------------------------|-----------|------------------------------|
| — | — | 黒 濁 |
| N-(2-アミノエチル) 3-アミノプロピルメチル ジメトキシシラン | 1.0 | 透 明 |
| ビニルトリメトキシシラン | 1.0 | 黒 濁 |
| 2-(3,4-エポキシ シクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン | 1.0 | 茶 濁 |
| 3-メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン | 1.0 | 黒 濁 |
| N-[2-(ビニルベンジルアミノ) エチル]-3-アミノプロピル トリメトキシシラン・塩酸塩 | 1.0 | 黒 濁 |

[0016] (Example 3) The various amino system organoalkoxysilanes shown in a table 3 like an example 2 after

dissolving 1.0 mols of aluminum isopropoxide, 2.5 mols of ethoxy silanes, 0.9 mols of sodium methoxide, 5.0 mols of monoisopropanolamines, and 7.0 mols of water in 15 mols of butyls cellosolve are added, and it is AgNO₃ in a solution further. AgNO₃ beforehand prepared so that concentration might become 0.1 mols The solution was added, the solution for Ag-zeolite coatings was prepared, and the storage stability of the obtained solution was investigated. Results of an investigation are shown in a table 3 as relation between the class of amino system organoalkoxysilane and an addition, and the stability of the solution for Ag-zeolite coatings. In addition, muddy black or the days to gelation compared storage stability, judging from the appearance of a solution. The result is shown in a table 3.

[0017]

表3：アミノ系オルガノアルコキシシランの種類とAg-ゼオライトコーティング用溶液の安定性および得られたAg-ゼオライトコーティング鋼板の成膜状態

| アミノ系オルガノアルコキシシランの種類 | 添加量 モル | 溶液の貯蔵安定性 | 成膜状態 |
|------------------------------------------|-----------|------------|------|
| N-(2-アミノエチル) 3-アミノプロピル メチルジメトキシシラン | 0 | 建浴数時間後にゲル化 | ○ |
| | 0.1 | 建浴3日後にゲル化 | ○ |
| | 2 | 1か月以上透明浴 | ○ |
| | 10 | 1か月以上透明浴 | ○ |
| | 12 | 1か月以上透明浴 | × |
| N-(2-アミノエチル) 3-アミノプロピル トリメトキシシラン | 0.1 | 建浴2日後にゲル化 | ○ |
| | 2 | 1か月以上透明浴 | ○ |
| | 10 | 1か月以上透明浴 | ○ |
| | 12 | 1か月以上透明浴 | × |
| 3-アミノプロピル トリエトキシシラン | 0.1 | 建浴1日後にゲル化 | ○ |
| | 2 | 1か月以上透明浴 | ○ |
| | 10 | 1か月以上透明浴 | ○ |
| | 12 | 1か月以上透明浴 | × |

[0018] Moreover, after having used each solution hung up over a table 3, using stainless steel plate SUS430 of 0.5mm of board thickness as the substrate and performing coating by the applying method, it calcinated for 2 minutes at 300 degrees C, and Ag-zeolite coat steel plate was manufactured. The membrane formation condition of formed Ag-zeolite coat was investigated, and that from which the film with them was not obtained in that in which the uniform film was formed was evaluated as x. [O, bad wettability, and] [uniform] Results of an investigation are combined and shown in a table 3. In an additive-free bath, it turns out that the stability of a bath improves by adding amino system organoalkoxysilane 0.1 mols or more to gelling in several hours after an initial make-up of electrolytic bath so that clearly from a table 3. Especially with the solution which added two mols or more of amino system organoalkoxysilanes, transparency was maintained over the period of one month or more. However, with the solution added 12 mols, uniform Ag-zeolite coat was not formed from the wettability to a substrate having fallen extremely.

[0019] (Example 4) It is AgNO₃ to the N-(2-aminoethyl)3-aminopropyl methyl dimethoxysilane and the N-methyl-2-pyrrolidone of an equimolecular amount in the solution made to dissolve aluminum isopropoxide, an ethoxy silane, sodium methoxide, monoisopropanolamine, water, and hydroxypropylcellulose in butyl cellosolve. The silver salt solution which was made to dissolve and was prepared beforehand was added, and the solution for Ag-zeolite coatings was prepared. In order to adjust Ag content in a coat, the silver salt solution beforehand prepared so that the silver salt concentration in the solution for Ag-zeolite coatings might become 0.01-1 mol was added. After coating a steel plate front face with this solution by the applying method, it calcinated for 2 minutes at 300 degrees C. The 5cmx50cm test piece was cut down from obtained Ag-zeolite coat steel plate, and antigenecity study was presented. In antigenecity study, Escherichia coli and Staphylococcus aureus are used as a trial bacillus, and it is 105. After dropping 1ml of fungus liquid prepared

to an individual / concentration of ml at the test piece and cultivating at 37 degrees C for 24 hours, the bacillus was probed with the phosphate buffer solution. The number of micro organisms of the probed fungus liquid was measured, and antimicrobial activity was judged with some of numbers of micro organisms. It turns out that all show antibacterial so that it may see at the result shown in a table 4. Antibacterial [the zeolite coat's which made 0.1% of the weight or more of silver support especially] is improving notably.

[0020]

表 4 : A g -ゼオライトコーティング被覆鋼板の抗菌特性

| 皮膜中のA g含有量 (重量%) | 基板 | 24時間後の生菌数 | |
|---------------------|---------|-----------------|-----------------|
| | | 黄色ブドウ球菌 | 大腸菌 |
| 0.05 | SUS430 | 1×10^4 | 1×10^4 |
| 0.1 | SUS430 | 1×10^2 | 1×10^2 |
| 3.5 | SUS430 | <10 | <10 |
| 25 | SUS430 | <10 | <10 |
| 3.5 | Znめっき鋼板 | <10 | <10 |
| 3.5 | Alめっき鋼板 | <10 | <10 |
| 3.5 | 普通鋼板 | <10 | <10 |
| 3.5 | Niめっき鋼板 | <10 | <10 |

[0021] (Example 5) 0.5 % of the weight of hydroxypropylcellulose was added in the solution which consists of 1.0 mols of aluminum isopropoxide, 2.5 mols of ethoxy silanes, 0.9 mols of sodium methoxide, AgNO₃ 0.1 mol, 1.0 mols of N-methyl-2-pyrrolidones, 7.0 mols of water, 2.0 mols of N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl methyl dimethoxysilane, and 15 mols of butyls cellosolve, and the solution for Ag-zeolite coatings was prepared. This solution for Ag-zeolite coatings was used, coating was performed to stainless steel plate SUS430 by the applying method, and it calcinated for 2 minutes at 150-850 degrees C. The adhesion of formed Ag-zeolite coat was investigated and it arranged by relation with burning temperature. Results of an investigation are shown in a table 5. In addition, adhesion was judged by adhesion bending and that by which exfoliation was detected by O and the coat in what exfoliation did not generate in a coat was evaluated as x. In what was calcinated in the 200-800-degree C temperature requirement specified by this invention, Ag-zeolite coat has adhered to the steel plate front face with sufficient adhesion, and it turns out that processible Ag-zeolite coat steel plate is obtained so that clearly from a table 5.

[0022]

表 5 : 焼成温度と密着性との関係

| 焼成温度 (℃) | 密着性 |
|----------|-----|
| 150 | × |
| 200 | ○ |
| 400 | ○ |
| 600 | ○ |
| 800 | ○ |
| 850 | × |

[0023]

[Effect of the Invention] As explained above, even if it is easy an initial make-up of electrolytic bath since the solution for Ag-zeolite coatings of this invention is dissolving silver salt in the polar solvent, and it excels in storage stability and it uses it for long duration coating in atmospheric air, the solution for coatings excellent in storage stability without muddy black or gelation for Ag-zeolite coats is obtained. It is compounded by Ag-zeolite coat at one process by calcinating it, after giving the solution for Ag-zeolite

coatings to a metal plate front face by immersion, spreading, a spray, etc. Antibacterial [outstanding] is given, and since the adhesion of Ag-zeolite coat is good, the metal plate with which Ag-zeolite coat was covered is possible also for processing.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-265959

(43)公開日 平成10年(1998)10月6日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 2 3 C 18/12

C 2 3 C 18/12

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平9-73837

(22)出願日 平成9年(1997)3月26日

(71)出願人 000004581

日新製鋼株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番1号

(72)発明者 小浦 節子

千葉県市川市高谷新町7番1号 日新製鋼
株式会社技術研究所内

(72)発明者 坂戸 健二

千葉県市川市高谷新町7番1号 日新製鋼
株式会社技術研究所内

(74)代理人 弁理士 小倉 亘

(54)【発明の名称】 A g -ゼオライトコーティング用溶液及びコーティング方法

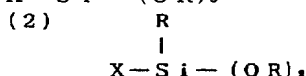
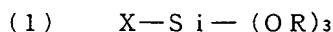
(57)【要約】

【課題】 建浴が容易で貯蔵安定性に優れ、空气中で長時間コーティングしても、黒濁やゲル化せず、抗菌性を呈する均一なA g -ゼオライトコーティング皮膜を1工程で製造する。

【解決手段】 A g -ゼオライトコーティング用溶液は、アルミニウムアルコキシド、アルコキシシラン、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属のアルコキシド、アミン類、アミノ系オルガノアルコキシシラン、水及び増粘剤をアルコール又はエーテル系の有機溶媒に溶解させた溶液と、銀塩を溶解させた極性溶媒とから構成されている。極性溶媒としては、双極子モーメントが3.0D以上及び誘電率30以上であるものが好ましく、銀塩1モルに対し0.5モル以上の割合で加えられる。A g -ゼオライトコーティング用溶液を浸漬、塗布又はスプレーにより金属表面に塗布して200～800℃で焼成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウムアルコキシド、アルコキシシラン、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属のアルコキシド、アミン類、式(1)又は式(2)の構造を持つアミノ系オルガノアルコキシシラン、水及び増粘剤をアルコール又はエーテル系有機溶媒に溶解させた溶液と銀塩を溶解させた極性溶媒とが混合されているA g-ゼオライトコーティング用溶液。



X: アミノ基, R: アルキル基

【請求項2】 アルミニウムアルコキシド1モルに対するアミノ系オルガノアルコキシシランの添加量が0.1～10モルの割合である請求項1に記載のA g-ゼオライトコーティング用溶液。

【請求項3】 銀塩1モルに対して0.5モル以上の割合の極性溶媒で銀塩を溶解させている請求項1又は2に記載のA g-ゼオライトコーティング用溶液。

【請求項4】 極性溶媒が、双極子モーメントが3.0 D以上でかつ誘電率が30以上である請求項1～3のいずれかに記載のA g-ゼオライトコーティング用溶液。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載のA g-ゼオライトコーティング用溶液を浸漬、塗布又はスプレーにより金属表面に塗布し、200～800℃で焼成するA g-ゼオライトコーティング方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、銅板、ステンレス銅板、めっき銅板、化成処理銅板、アルミニウム板等の金属表面に抗菌・防かび性を持つゼオライト皮膜をゾルゲル法によって形成するとき使用するコーティング溶液及びコーティング方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ゼオライト粉末に抗菌・防かび性を持つ金属イオンをイオン交換法で担持させた抗菌剤が知られているが、粉末状のため取り扱いに難点がある。取り扱いが容易な膜状の抗菌材として用いるために粉末抗菌剤を樹脂中に分散させているが、抗菌剤が表面に露出している割合が少なく、抗菌・防かび性の効果の点から全面抗菌被覆が望まれる。全面抗菌被覆にするための手段としては、ゼオライト皮膜を形成した後にイオン交換法で抗菌・防かび性を持つ金属イオンを担持することが考えられる。ゼオライト皮膜は、従来、シリカゾル、アルカリ金属又はアルカリ土類金属のケイ酸塩及びアルミン酸塩の混合水溶液をオートクレーブのような密封容器中で80～120℃に加熱して、結晶を析出・熟成する方法で形成されている。しかしこの方法では、密封容器を大きくすることに限界があり、分離膜のように寸法の大き

なものや連続した長尺ものを製造できない。

【0003】 本発明者等は、先に、密封容器を用いないでゼオライト皮膜を形成できる新規なゼオライトコーティング方法を開発した(特開平8-119624号)。この方法では、アルミニウムアルコキシド1モルに対してアルコキシシラン0.6～30モル、アルカリ金属のアルコキシドあるいは水酸化物を0.6～1.8モルの割合で低級アルコール等の有機溶媒に溶解した溶液をコーティングし、焼成してゼオライト皮膜を合成・被覆する。水熱合成法又はゾルゲル法で得られたゼオライト皮膜に銀イオンを担持させる手段としては、粉末の場合と同様に、適当なpHに調整した硝酸銀等の銀塩溶液に浸漬してイオン交換する方法が一般的である。しかし、ゼオライト皮膜の形成後にイオン交換によって銀イオンを担持させるため、ゼオライト皮膜の形成及び銀イオン交換の2工程が必要とされ、製造コストを上昇させる原因となる。本発明者等は、さらに、工程の複雑化を無くすため、A g-ゼオライト皮膜を1工程で形成させる方法を開発し、特願平8-40558号として提案した。新しく提案した方法では、アルミニウムアルコキシド、アルコキシシラン、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属のアルコキシド、安定化剤及び水を有機溶媒に溶解させた溶液に、銀のアルコキシド又はβ-ジケトネートを添加してコーティング溶液を調製する。このコーティング溶液を浸漬、塗布、スプレー等で銅板表面に施し、焼成することにより、銀イオンを担持したゼオライト皮膜が1工程で形成される。

【0004】

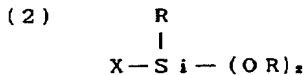
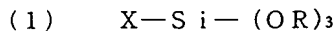
【発明が解決しようとする課題】 しかし、銀のアルコキシド又はβ-ジケトネートの安定性が低いことから、コーティング溶液の保存性が悪く、製造が困難で、得られた製品も高価なものになる。また、ゼオライトコーティング浴に銀のアルコキシド又はβ-ジケトネートを添加することによって透明な浴が得られるものの、数時間放置すると黒濁してコーティングが不可能になってしまう。本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、コーティング溶液の調製が容易で、貯蔵安定性にも優れ、空気中で長時間コーティングしても黒濁やゲル化しない優れたコーティング溶液を得て、抗菌性を呈する均一なA g-ゼオライトコーティング皮膜を1工程で製造することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明のA g-ゼオライトコーティング用溶液は、その目的を達成するため、アルミニウムアルコキシド、アルコキシシラン、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属のアルコキシド、アミン類、式(1)又は式(2)の構造を持つアミノ系オルガノアルコキシシラン、水及び増粘剤をアルコール又はエーテル系有機溶媒に溶解させた溶液と銀塩を溶解させた極性溶媒とが混合されたものであることを特徴とす

3

る。



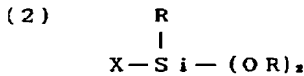
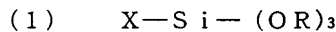
X: アミノ基、R: アルキル基

【0006】アミノ系オルガノアルコキシシランは、アルミニウムアルコキシド1モルに対し0.1~10モルの割合で配合することが好ましい。銀塩を溶解させた極性溶媒は、銀塩1モルに対して極性溶媒0.5モル以上の割合である。極性溶媒は、双極子モーメントが3.0D以上でかつ誘電率が30以上であるものが望ましい。Ag-ゼオライトコーティング用溶液を浸漬、塗布又はスプレーにより金属表面に塗布し、200~800℃で焼成することにより、銀を担持させたゼオライトコーティング皮膜が形成される。

【0007】

【実施の態様】皮膜が形成される基材としては、銅板、ステンレス鋼板、めっき鋼板、化成処理鋼板、アルミニウム板等の広範な金属材料がある。本発明においては、アルミニウムアルコキシド、アルコキシシラン、アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属のアルコキシド、アミン類、アミノ系オルガノアルコキシシラン、水及び増粘剤をアルコール又はエーテル系有機溶媒に溶解させた溶液をゼオライトコーティング用の基本溶液とした。アミノ系オルガノアルコキシシランとしては、次の式

(1) 又は式 (2) の構造を持つ物質が使用される。



X: アミノ基、R: アルキル基

【0008】式中、Xはアミノ基であり、アミノ基以外のビニル基、エポキシ基、メタクリロキシ基等のアミノ系オルガノアルコキシシランを加えると、銀塩添加後に茶濁又は黒濁してゲル化する。すなわち、Xがアミノ基であるオルガノアルコキシシランを使用する場合のみ、浴を黒濁又はゲル化させることなく銀塩を添加することが可能になる。アミノ基Xとしては、具体的には、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピル基又は3-アミノプロピル基が用いられる。アルキル基Rとしては、具体的には、メチル基又はエチル基が用いられる。アミノ系オルガノアルコキシシランは、アルミニウムアルコキシド1モルに対し0.1~10モルの割合で添加することが好ましい。0.1モルに満たない添加量では、Ag-ゼオライトコーティング用溶液の貯蔵安定性を向上させる作用が不十分である。逆に、10モルを超える添加量では、基板に対する溶液の濡れ性が悪くなり、均一なゼオライト皮膜が得られ難くなる。アルミニウムアルコキシドとしては、アルミニウムイソプロポキシド又は

4

アルミニウムブトキシドが用いられる。アルコキシシランとしては、テトラエトキシシラン又はテトラメトキシシランが用いられる。アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属のアルコキシドとしては、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、リチウムメトキシド、リチウムエトキシド、カルシウムジメトキシド、カルシウムジエトキシド、カルシウムイソプロポキシド、バリウムジエトキシド、マグネシウムジエトキシド等が用いられる。アミン類としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン等が用いられる。増粘剤としては、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ラボナイト、ベントナイト等が用いられる。

【0009】基本溶液に銀塩溶液を加えて、Ag-ゼオライトコーティング用溶液とする。銀塩溶液として硝酸銀等の一般的な銀塩を容易に、安定に溶解させるべく種々調査検討した。銀塩としては、AgNO₃の外に、Ag₂SO₄、CH₃COOAg、AgOCN等が使用される。基本溶液に硝酸銀を直接添加すると、浴が黒濁してゲル化する。これは、基本溶液には安定化剤としてアミン類が含まれているため塩基性であり、銀はアルカリ性浴中では酸化銀として沈殿するため、透明な浴を建浴できないものと推察される。硝酸銀等の銀塩を有機溶媒に溶解させて添加することも研究したが、有機溶媒に対する銀塩の溶解度は低いことから、必要とする溶液が得られなかった。有機溶媒にアミン系化合物を添加することによって銀塩の溶解が可能となるが、溶解速度が遅く溶解に時間を要し、更に、その溶液をゼオライトコーティング溶液に添加するまでの貯蔵時間を短時間にしなければならない。

【0010】本発明者等は、銀塩を溶解させる溶媒に極性溶媒を使用すると、速やかに溶解し、その状態で長時間貯蔵しても透明浴のままであることを見いだした。この溶液の貯蔵安定性は、極性溶媒が銀イオンに配位し、安定な錯イオンが形成されたことに起因するものと推察される。極性溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、アセトニトリル、N,Nジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等が使用される。銀塩の溶解性は極性の高いほど優れるため、中でもN-メチル-2-ピロリドンが好ましい。極性溶媒は複数混合して使用することもできる。銀塩1モルに対して極性溶媒は0.5モル以上の割合が必要である。極性溶媒の割合が0.5モルに満たないと、有機溶媒中で安定な錯イオンを形成できず、銀塩の溶解が不十分となる。

【0011】Ag-ゼオライトコーティング用溶液中のAgNO₃濃度としては、格別の制限はない。有効な抗菌性皮膜とするためには、アルミニウムアルコキシド1モルに対し0.01~1モルが適当である。調製された

Ag-ゼオライトコーティング用溶液は、浸漬、塗布、スプレー等の方法で金属表面に施され、200～800℃の温度域で焼成される。焼成中、アルコキシドやアルコキシシラン等の加水分解や重合が急速に進行し、透明なAg-ゼオライト皮膜が形成される。この反応と並行して、溶媒、加水分解抑制剤、増粘剤等も除去される。得られたAg-ゼオライト皮膜は、抗菌・抗かび性に有効な銀をイオンの形態でゼオライト結晶に保持している。なお、200℃に達しない焼成温度では、増粘剤や安定化剤等の除去が不十分となる。逆に800℃を超える焼成温度では、Ag-ゼオライト皮膜の構造が破壊される。

【0012】

【実施例】

(実施例1) 表1に示す各種極性有機溶媒2モルに1モルのAgNO₃を溶解させ、AgNO₃の溶解速度と銀*

表1：各種有機溶媒へのAgNO₃の溶解性および銀塩溶液の安定性

| 有機溶媒 | 双極子 モーメント | 誘電率 | 銀塩の 溶解性 | 銀塩溶 液の 安定性 |
|----------------|--------------|------|------------|------------------|
| エタノール | 1.68D | 23.8 | × | — |
| ブチルセロソルブ | 2.08D | 9.30 | × | — |
| アセトン | 2.69D | 20.7 | × | — |
| ロキシレン | 0.44D | 2.27 | × | — |
| モノエタノールアミン | 2.27D | 37.7 | △ | × |
| トリエタノールアミン | 3.57D | 29.4 | △ | × |
| アセトニトリル | 3.44D | 36.7 | ○ | ○ |
| N、N-ジメチルホルムアミド | 3.86D | 36.7 | ○ | ○ |
| ジメチルスルホキシド | 4.30D | 48.9 | ○ | ○ |
| N-メチル-2-ピロリドン | 4.09D | 32.0 | ○ | ○ |

【0014】 (実施例2) アルミニウムイソプロポキシド1.0モル、エトキシシラン2.5モル、ナトリウムメトキシド0.9モル、モノイソプロパノールアミン5.0モル、水7.0モルをブチルセロソルブ15モルに溶解した後、表2に示すオルガノアルコキシシランを添加して十分攪拌することにより、ゼオライトコーティング用溶液を作製した。念のため、オルガノアルコキシシランを添加しないものも用意した。N-メチル-2-ピロリドン2モルにAgNO₃1モルを溶解させることにより、銀塩溶液を予め調製した。上に作製した各種ゼ

*塩溶液の安定性を評価した。その結果を表1に示す。AgNO₃の溶解性の評価は、溶媒にAgNO₃を添加した後、スターラーで攪拌して5分以内に溶解するものを○、5分以上を要するものを△、完全には溶解しないものを×で示した。また、銀塩溶液の安定性の評価は、銀塩溶液調製後24時間貯蔵しても透明なまま存在するものを○、黄色や茶色に着色するものを×とした。着色はAg₂Oの析出によるもので、銀イオンの安定性が不十分であることを示す。表1から明らかなように、双極子モーメントが3.0D以上でかつ誘電率が30以上である極性溶媒を用いると、速やかにAgNO₃を溶解でき、しかも24時間以上その状態で保存しても透明で、安定な銀塩溶液を維持することが可能であることが判る。銀塩の溶解性は極性の高いほど優れるため、中でもN-メチル-2-ピロリドンが好ましい。

【0013】

オライトコーティング用溶液に、溶液中の銀イオン濃度が0.1モルとなるように予め調製した銀塩溶液を加えた。このようにして得られた各種Ag-ゼオライトコーティング用溶液それぞれについて、建浴24時間後の状態を表2に示す。表2から明らかなように、アミノ系オルガノアルコキシシランを添加した場合のみ、銀イオンが浴中で安定に存在し、透明浴が建浴されることが判った。

【0015】

表2：オルガノアルコキシシランの種類とA g-ゼオライト
コーティング溶液の外観

| オルガノアルコキシシランの種類 | 添加量 モル | A g-ゼオライト コーティング用溶 液の外観 |
|------------------------------------------------------|-----------|-------------------------------|
| — | — | 黒 濁 |
| N-(2-アミノエチル) 3-アミノプロピルメチル ジメトキシシラン | 1.0 | 透 明 |
| ビニルトリメトキシシラン | 1.0 | 黒 濁 |
| 2-(3,4-エポキシ シクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン | 1.0 | 茶 濁 |
| 3-メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン | 1.0 | 黒 濁 |
| N-[2-(ビニルベンジルアミノ) エチル]-3-アミノプロピル トリメトキシシラン・塩酸塩 | 1.0 | 黒 濁 |

【0016】（実施例3）実施例2と同様、アルミニウムイソプロポキシド1.0モル、エトキシシラン2.5モル、ナトリウムメトキシド0.9モル、モノイソプロパノールアミン5.0モル、水7.0モルをブチルセロソルブ15モルに溶解した後、表3に示す各種アミノ系オルガノアルコキシシランを添加し、更に溶液中のA g NO₃ 濃度が0.1モルとなるように予め調製したA g NO₃ 溶液を加えてA g-ゼオライトコーティング用溶

液を調製し、得られた溶液の貯蔵安定性を調査した。調査結果を、アミノ系オルガノアルコキシシランの種類及び添加量とA g-ゼオライトコーティング用溶液の安定性との関係として表3に示す。なお、貯蔵安定性は、溶液の外観から判断し、黒濁又はゲル化までの日数で比較した。表3にその結果を示す。

【0017】

9
表3：アミノ系オルガノアルコキシシランの種類とAg-ゼオライトコーティング用溶液の安定性および得られたAg-ゼオライトコーティング鋼板の成膜状態

| アミノ系オルガノアルコキシシランの種類 | 添加量 モル | 溶液の貯蔵安定性 | 成膜状態 |
|------------------------------------------|-----------|------------|------|
| N-(2-アミノエチル) 3-アミノプロピル メチルジメトキシシラン | 0 | 建浴数時間後にゲル化 | ○ |
| | 0.1 | 建浴3日後にゲル化 | ○ |
| | 2 | 1か月以上透明浴 | ○ |
| | 10 | 1か月以上透明浴 | ○ |
| | 12 | 1か月以上透明浴 | × |
| N-(2-アミノエチル) 3-アミノプロピル トリメトキシシラン | 0.1 | 建浴2日後にゲル化 | ○ |
| | 2 | 1か月以上透明浴 | ○ |
| | 10 | 1か月以上透明浴 | ○ |
| | 12 | 1か月以上透明浴 | × |
| 3-アミノプロピル トリエトキシシラン | 0.1 | 建浴1日後にゲル化 | ○ |
| | 2 | 1か月以上透明浴 | ○ |
| | 10 | 1か月以上透明浴 | ○ |
| | 12 | 1か月以上透明浴 | × |

【0018】また、表3に掲げた各溶液を使用し、板厚0.5mmのステンレス鋼板SUS430を基板とし、塗布法でコーティングを施した後、300℃で2分間焼成してAg-ゼオライト被覆鋼板を製造した。形成されたAg-ゼオライト皮膜の成膜状態を調査し、均一な膜が形成されたものを○、濡れ性が悪く均一な膜が得られなかったものを×として評価した。調査結果を、表3に併せ示す。表3から明らかなように、無添加の浴では建浴後数時間でゲル化するのに対し、0.1モル以上のアミノ系オルガノアルコキシシランを添加することにより浴の安定性が向上することが判る。特に、アミノ系オルガノアルコキシシランを2モル以上添加した溶液では、1か月以上の期間にわたって透明性が維持されていた。しかし、12モル添加した溶液では、基板に対する濡れ性が極端に低下したことから、均一なAg-ゼオライト皮膜が形成されなかった。

【0019】（実施例4）アルミニウムイソプロポキシド、エトキシシラン、ナトリウムメトキシド、モノイソプロパノールアミン、水及びヒドロキシプロピルセルロースをブチルセロソルブに溶解させた溶液に、等モル量

のN-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン及びN-メチル-2-ピロリドンにAgNO₃を溶解させて予め調製した銀塩溶液を加えてAg-ゼオライトコーティング用溶液を調製した。皮膜中のAg含有量を調節するために、Ag-ゼオライトコーティング用溶液中の銀塩濃度が0.01～1モルとなるように予め調製した銀塩溶液を加えた。この溶液を塗布法で鋼板表面にコーティングした後、300℃で2分間焼成した。得られたAg-ゼオライト被覆鋼板から5cm×50cmの試験片を切り出し、抗菌性試験に供した。抗菌性試験では、大腸菌及び黄色ブドウ球菌を試験菌として使用し、10⁵個/mlの濃度に調製した菌液1mlを試験片に滴下し、37℃で24時間培養した後、リン酸緩衝液で菌を洗い出した。洗い出した菌液の生菌数を計測し、生菌数の多少で抗菌力を判定した。表4に示す結果にみられるように、何れも抗菌性を示していることが判る。なかでも、0.1重量%以上の銀を担持させたゼオライト皮膜は、抗菌性が顕著に向上している。

【0020】

表4: Ag-ゼオライトコーティング被覆鋼板の抗菌特性

| 皮膜中のAg含有量 (重量%) | 基板 | 24時間後の生菌数 | |
|--------------------|---------|-----------------|-----------------|
| | | 黄色ブドウ球菌 | 大腸菌 |
| 0.05 | SUS430 | 1×10^4 | 1×10^4 |
| 0.1 | SUS430 | 1×10^3 | 1×10^3 |
| 3.5 | SUS430 | <10 | <10 |
| 25 | SUS430 | <10 | <10 |
| 3.5 | Znめっき鋼板 | <10 | <10 |
| 3.5 | Alめっき鋼板 | <10 | <10 |
| 3.5 | 普通鋼板 | <10 | <10 |
| 3.5 | Niめっき鋼板 | <10 | <10 |

【0021】(実施例5) アルミニウムイソプロポキシド1.0モル、エトキシシラン2.5モル、ナトリウムメトキシド0.9モル、 AgNO_3 0.1モル、N-メチル-2-ピロリドン1.0モル、水7.0モル、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン2.0モル、ブチルセロソルブ15モルからなる溶液にヒドロキシプロピルセルロース0.5重量%を添加してAg-ゼオライトコーティング用溶液を調製した。このAg-ゼオライトコーティング用溶液を使用し、ステンレス鋼板SUS430に塗布法でコーティングを施し、150～850℃で2分間焼成した。形成されたAg-ゼオライト皮膜の密着性を調査し、焼成温度との関係で整理した。調査結果を表5に示す。なお、密着性は、密着折り曲げにより判定し、皮膜に剥離が発生しなかったものを○、皮膜に剥離が検出されたものを×として評価した。表5から明らかなように、本発明で規定した200～800℃の温度範囲で焼成したものは、Ag-ゼオライト皮膜が十分な密着性をもって鋼板表面に付着しており、加工性のあるAg-ゼオライト被覆鋼板が得られていることが判る。

【0022】

表5: 焼成温度と密着性との関係

| 焼成温度 (℃) | 密着性 |
|----------|-----|
| 150 | × |
| 200 | ○ |
| 400 | ○ |
| 600 | ○ |
| 800 | ○ |
| 850 | × |

【0023】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のAg-ゼオライトコーティング用溶液は、極性溶媒に銀塩を溶解させているので、建浴が容易で、貯蔵安定性に優れ、大気中で長時間コーティングに使用しても黒濁やゲル化のない貯蔵安定性に優れたAg-ゼオライト皮膜用のコーティング用溶液が得られる。Ag-ゼオライトコーティング用溶液を、浸漬、塗布、スプレー等で金属板表面に施した後で焼成することにより、1工程でAg-ゼオライト皮膜に合成される。Ag-ゼオライト皮膜が被覆された金属板は、優れた抗菌性が付与されており、Ag-ゼオライト皮膜の密着性が良好なため加工も可能である。